

Our Ref.:
KON-1686

2 / Priority
No.
E. Willis
2-14-02

11036 U.S. PTO
09/996299
11/28/01

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

----- -X
In re Application of: :
K. Kasahara :
Serial No.: : 600 Third Avenue
New York, NY 10016
Filed: Concurrently herewith :
For: INK-JET RECORDING SHEET, INK-JET :
RECORDING METHOD AND PREPARING :
METHOD OF INK-JET SHEET :
----- -X

November 28, 2001

The Assistant Commissioner of Patents
Washington, D.C. 20231

S i r :

With respect to the above-captioned application,
Applicant(s) claim the priority of the attached application(s) as
provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,

BIERMAN, MUSERLIAN AND LUCAS
Attorneys for Applicants
600 Third Avenue
New York, NY 10016
(212) 661-8000

Enclosed: Certified Priority Document, Japanese Patent
Application No. 362591/2000 filed November 29, 2000 and No.
204593/2001 filed July 5, 2001.

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

J1036 U.S. PTO
09/996299
11/28/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-362591

出 願 人

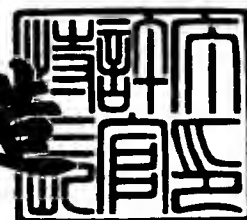
Applicant(s):

コニカ株式会社

2001年 8月24日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3076311

4876

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2175634

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/36
B41M 5/40
B41M 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

【氏名】 笠原 健三

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 植松 富司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録方法及びインクジェット記録用紙

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも最表面に空隙を有するインクジェット記録用紙に、水溶性染料、水及び水溶性有機溶媒を含有するインクを吐出して記録するインクジェット記録方法において、前記インクジェット記録用紙とインクとの関係が下記式を満たすことを特徴とするインクジェット記録方法。

$$V a / V b \leq 0.4$$

V a は、インク吐出量 $10 \sim 35 \text{ ml} / \text{m}^2$ で記録し室温で恒常状態まで乾燥させたインクジェット記録用紙の記録部分をブリストー測定した場合の接触時間 0.8 秒における水の転移量であり、V b は同記録用紙の未記録部分をブリストー測定した場合の接触時間 0.8 秒における水の転移量である。

【請求項 2】 水溶性染料、水及び水溶性有機溶媒を含有するインクを用いて、該インク中の水溶性有機溶媒により溶解又は膨潤する水に不溶の有機微粒子を主成分とする空隙層を最表面に有するインクジェット記録用紙に記録することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 3】 少なくとも最表面に空隙を有し、かつ下記式を満たすことを特徴とするインクジェット記録用紙。

$$V c / V d \leq 0.4$$

V c は、SP 値が $9 \sim 15$ であり且つ沸点が 120°C 以上の水溶性有機溶媒を $10 \sim 40$ 質量%含有する水溶液を $20 \text{ ml} / \text{m}^2$ でインクジェット記録用紙の表面に付与し、室温で恒常状態まで乾燥させた部分をブリストー測定した場合の接触時間 0.8 秒における水の転移量であり、V d は同記録用紙の水溶液未付与部分をブリストー測定した場合の接触時間 0.8 秒における水の転移量である。

【請求項 4】 SP 値が $9 \sim 15$ であり且つ沸点が 120°C 以上の水溶性有機溶媒により溶解又は膨潤する水に不溶の有機微粒子を含有する空隙層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項 5】 前記有機微粒子の含有率が層中の固形分に対し質量比で $50 \sim 100\%$ である空隙層を少なくとも 1 層有することを特徴とする請求項 4 に記

載のインクジェット記録用紙。

【請求項 6】 全インク吸収層の膜厚の 8 0 % 以上が無機微粒子と親水性バインダーを主成分として含有する空隙層の膜厚であり、全インク吸収層の 2 0 % 以下が S P 値が 9 ~ 1 5 であり且つ沸点が 1 2 0 ° C 以上の水溶性有機溶媒により溶解又は膨潤する水に不溶の有機微粒子を含有する空隙層の膜厚であり、かつ該有機微粒子を含有する空隙層が最表面に位置することを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 7】 前記有機微粒子の数平均粒子径が 0 . 0 1 ~ 1 μ m 以下であることを特徴とする請求項 4 ~ 6 の何れか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 8】 最も短い辺の長さが 6 0 c m 以上 1 0 m 以下であることを特徴とする請求項 3 ~ 7 の何れか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明はインクジェット記録用紙（以下、単に記録用紙ともいう）に関し、詳しくはインク吸収性に優れ、有害ガスによる画像劣化の少ないインクジェット記録用紙に関する。又インクを吐出して記録するインクジェット記録方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

インクジェット記録は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて紙などの記録シートに付着させ、画像・文字などの記録を行うものであるが、比較的高速、低騒音、多色化が容易である等の利点を有している。

【 0 0 0 3 】

上記の記録方法で従来から問題となっていたノズルの目詰まりとメンテナンスについては、インク及び装置の両面から改良が進み、現在では各種プリンター、ファクシミリ、コンピューター端末等、様々な分野に急速に普及している。

【 0 0 0 4 】

特に最近ではプリンターの高画質化が進み写真画質に到達していることから、記録用紙も写真画質を実現し、尚かつ写真の風合い（光沢、平滑性、コシなど）を再現することが求められている。

【0005】

写真の風合いを再現するために、従来の記録用紙として支持体上にゼラチンやポリビニルアルコールなどの親水性バインダーを塗工したいわゆる膨潤型のものが知られているが、インク吸収速度が遅い、プリント後に表面がべたつきやすい、保存中に湿度の影響を受けて画像がにじみやすい等の欠点を有している。特に吸収速度が遅いため、吸収される前にインクの液滴同士が混ざり合い、異色間のにじみ（ブリーディング）や同色内のまだら（ビーディング）を発生させやすく、写真画質の達成は非常に困難である。

【0006】

膨潤型に代わり主流となりつつあるのがいわゆる空隙型であり、微細な空隙にインクを吸収させるため、吸収速度が速いのが特徴である。このように写真画質と写真の風合いを達成する記録用紙の例としては、特開平10-119423号、同10-119424号、同10-175364号、同10-193776号、同10-193776号、同10-217601号、同11-20300号、同11-106694号、同11-321079号、同11-348410号、同11-348410号、同10-178126号、同11-348409号、特開2000-27093号、同2000-94830号、同2000-158807号、同2000-211241号等に記載されている。

【0007】

一方、画質・風合いに加え、耐久性・画像保存性に対する要求もより高度になり、耐光性、耐湿性、耐水性なども銀塩写真レベルに到達させる試みが数多くなされている。耐光性向上の例としては特開昭57-74192号、同57-87989号、同57-74193号、同58-152072号、同64-36479号、特開平1-95091号、同1-115677号、同3-13376号、同4-7189号、同7-195824号、同8-25796号、同11-321090号、同11-277893号、特開2000-37951号他多数の技

術が示されている。

【0008】

空隙型記録用紙の場合はいわゆる耐光性だけでなく、その空隙構造に起因して有害ガスによる変褪色を起こしやすい問題がある。特に一般のカラーインクジェットプリンタに採用されているフタロシアニン系水性染料で起こりやすい。

【0009】

この変褪色のメカニズムは未だ定かではないが、微細空隙構造は高表面積を有し、かつ無機微粒子の活性な表面を有しているため、オゾン、オキシダント、SO_x、NO_xなど空気中の極微量の活性な有害ガスが染料を分解していると考えられている。

【0010】

変褪色の現象を改善する技術については特開昭63-252780号、同64-11877号、特開平1-108083号、同1-216881号、同1-218882号、同1-258980号、同2-188287号、同7-237348号、同7-266689号、同8-164664号等に記載されているが、空隙構造がより微細になる写真画質用の記録用紙で更に劣化しやすいため、従来の改良技術では効果が不十分であり、より抜本的な改善が望まれている。

【0011】

かかる問題は前記の膨潤型記録用紙では少ないが、インク吸収速度の遅さを改善することが困難である。

【0012】

顔料インクを用いたインクジェット記録方法によって変褪色の問題は解決するが、記録用紙上のギラツキ（ブロンジング）などの問題は品質上十分な画質を与えるレベルに至っていない。又、プリントにラミネート処理を施したり、フレームに入れるなどのガス遮断方法、又は特開昭53-27426号、同59-22381号、同62-271781号、特開平11-157207号、同11-245507号、特開2000-71608号に例示されているような熱可塑性微粒子を表面に含有する記録用紙をプリント後、加熱又は加圧処理してガス遮断層を発現させる方法などは非常に効果的ではあるが、何れも後処理が必要であ

り余分な工程が負荷となっている。特に幅手60cm以上になる大判インクジェット記録においては、ラミネート処理やヒートロール処理が煩わしいのみならず、専用の機器も高額であり広く一般に普及しているとは言い難い。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、インク吸収速度の速い空隙型の特徴を持ったインクジェット記録用紙に対し、特殊な工程なしに、有害ガスによる画像劣化を改善することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【0015】

1. 少なくとも最表面に空隙を有するインクジェット記録用紙に、水溶性染料、水及び水溶性有機溶媒を含有するインクを吐出して記録するインクジェット記録方法において、前記インクジェット記録用紙とインクとの関係が下記式を満たすことを特徴とするインクジェット記録方法。

【0016】

$$V_a / V_b \leq 0.4$$

V_a は、インク吐出量 $10 \sim 35 \text{ ml/m}^2$ で記録し室温で恒常状態まで乾燥させたインクジェット記録用紙の記録部分をブリストー測定した場合の接触時間0.8秒における水の転移量であり、 V_b は同記録用紙の未記録部分をブリストー測定した場合の接触時間0.8秒における水の転移量である。

【0017】

2. 水溶性染料、水及び水溶性有機溶媒を含有するインクを用いて、該インク中の水溶性有機溶媒により溶解又は膨潤する水に不溶の有機微粒子を主成分とする空隙層を最表面に有するインクジェット記録用紙に記録することを特徴とするインクジェット記録方法。

【0018】

3. 少なくとも最表面に空隙を有し、かつ下記式を満たすことを特徴とするイ

ンクジェット記録用紙。

【0019】

$$V_c / V_d \leq 0.4$$

V_c は、SP 値が 9～15 であり且つ沸点が 120℃ 以上の水溶性有機溶媒を 10～40 質量% 含有する水溶液を 20 ml / m² でインクジェット記録用紙の表面に付与し、室温で恒常状態まで乾燥させた部分をブリストー測定した場合の接触時間 0.8 秒における水の転移量であり、 V_d は同記録用紙の水溶液未付与部分をブリストー測定した場合の接触時間 0.8 秒における水の転移量である。

【0020】

4. SP 値が 9～15 であり且つ沸点が 120℃ 以上の水溶性有機溶媒により溶解又は膨潤する水に不溶の有機微粒子を含有する空隙層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【0021】

5. 前記有機微粒子の含有率が層中の固形分に対し質量比で 50～100% である空隙層を少なくとも 1 層有することを特徴とする 4 に記載のインクジェット記録用紙。

【0022】

6. 全インク吸収層の膜厚の 80% 以上が無機微粒子と親水性バインダーを主成分として含有する空隙層の膜厚であり、全インク吸収層の 20% 以下が SP 値が 9～15 であり且つ沸点が 120℃ 以上の水溶性有機溶媒により溶解又は膨潤する水に不溶の有機微粒子を含有する空隙層の膜厚であり、かつ該有機微粒子を含有する空隙層が最表面に位置することを特徴とする 4 又は 5 に記載のインクジェット記録用紙。

【0023】

7. 前記有機微粒子の数平均粒子径が 0.01～1 μm 以下であることを特徴とする 4～6 の何れか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【0024】

8. 最も短い辺の長さが 60 cm 以上 10 m 以下であることを特徴とする 3～7 の何れか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【0025】

以下、本発明を詳細に説明する。

請求項1及び2のインクジェット記録方法に使用される記録用紙、並びに請求項3及び4の記録用紙は、写真画質を達成するためにインク吸収速度が速いことが必要であり、そのため少なくとも最表面に空隙を有することが必要である。紙などの支持体のみで構成されていてもよいが、好ましくは支持体上にインク吸収層を塗工し、最表面に空隙型インク吸収層を有する記録用紙である。

【0026】

空隙の形態は電子顕微鏡観察によって確認することができる。

空隙同士は単独に孤立するのではなく、連続的にお互いに導通していることが好ましい。この場合の空隙径の定義としては、例えば水銀圧入法による測定値を用いることができる。

【0027】

空隙型の記録用紙においては、多くの場合微粒子を充填した隙間を空隙としている。よって空隙径は、充填している粒子の大きさと充填率から表現することも可能である。本発明に好ましく用いられる粒子の大きさは0.01～1 μ m、より好ましくは0.02～0.1 μ mであり、空隙率としては10～70%、より好ましくは20～60%である。

【0028】

請求項1に記載のインクジェット記録方法について説明する。

該インクジェット記録方法は、少なくとも最表面に空隙を有するインクジェット記録用紙に、水溶性染料、水及び水溶性有機溶媒を含有するインクを吐出してインクジェット記録を行うに際し、前記インクジェット記録用紙とインクとの関係が下記式を満たすことを特徴とするものである。

【0029】

$$V_a / V_b \leq 0.4$$

V_a は、インク吐出量10～35ml/m²で記録し室温で恒常状態まで乾燥させたインクジェット記録用紙の記録部分を、ブリストー測定した場合の接触時間0.8秒における水の転移量であり、 V_b は同記録用紙の未記録部分をブリス

トー測定した場合の接触時間 0.8 秒における水の転移量である。

(インクジェット記録用紙)

上記インクジェット記録用紙はインクジェット記録後の記録面が未記録部分に対し、ブリストー測定の接触時間 0.8 秒における水の転移量 (V_a/V_b) が 0.4 以下、即ち吸水量が低下していることが必要であり、この低下率 (インクジェット記録前後の吸水量の比) が 40 % 以下である。より好ましい低下率は 20 % 以下である。

【0030】

尚、ブリストー測定は液体吸収性試験 (J. TAPPI 紙パルプ試験方法 No. 51 参照) に記載の試験方法による。当該測定に用いる液体は水であるが、測定しやすくする目的で、水に極少量の染料などを溶解させて着色してもよい。

【0031】

本発明でいう「室温で恒常状態まで乾燥させた」状態とは、実質的には水分の蒸発が一般的な周囲の環境との平衡に達した状態であり、例えば 23℃・55% RH の状態でインク又は水溶液付与から約 1 時間後の状態をいう。

【0032】

本発明においては、吸収速度の低下を発現させる具体的方法として、例えばインクジェット記録前に存在した空隙が記録後に、1. 空隙でなくなる、2. 空隙の数が減少する、3. 空隙径が縮小する等が挙げられる。

【0033】

上記 2 の空隙の数が減少することが好ましく、空隙径分布のうち 0.01 ~ 1 μm に存在する最大ピーク高さが 40 % 以下になることが好ましい。

【0034】

又上記 3 の空隙の径が縮小することも好ましく、空隙径分布のうち 0.01 ~ 1 μm に存在する最大ピークを空隙径とした場合に、記録前後でその空隙径の値が 60 % 以下に縮小することが好ましい。

【0035】

しかし最も好ましいのは、上記 1 の記録後に記録部分表面の電子顕微鏡観察をした場合に空隙が観察されない状態である。

【0036】

更に、上記のような空隙の形態変化を発現させる具体的方法として以下のような方法が考えられる。

【0037】

インクが記録用紙に付与された後、インク中の水分は次第に蒸発するが、水溶性有機溶媒の蒸発は遅く、記録用紙に残留する液体として水溶性有機溶媒の比率は次第に高くなる。即ち水に不溶でこれらの水溶性有機溶媒に可溶の物質はインクの乾燥とともに次第に溶解を開始する。つまり「インク中の水溶性有機溶媒により溶解又は膨潤する水に不溶の有機微粒子」を含有する記録用紙にインクジェット記録を行なうと、インクの乾燥後に有機微粒子が一部又は全部溶解、或いは膨潤することによって、空隙を塞いだり、空隙径を縮小させることができる。

【0038】

又、記録用紙の表面にポリスチレンなどの疎水性有機微粒子を主成分とする層を設け、下層にフタル酸エステルなどの可塑剤を含有させる。これにインクを付与すると、乾燥後に可塑剤がインク中の水溶性有機溶媒によって溶解・拡散し、有機微粒子を可塑化させて成膜させ、空隙を塞いだり、空隙径を縮小させることができる。

【0039】

又、記録用紙の表面にヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレートなどのアルカリ可溶樹脂からなる有機微粒子を主成分とする層を設ける。一方で、水に溶解しにくく、インク中の水溶性有機溶媒によって拡散する有機塩基を下層に含有させる。これにインクを付与すると、乾燥後に有機塩基がインク中の水溶性有機溶媒によって溶解・拡散し、表面のpHを上昇させ有機微粒子を溶解させ、空隙を塞いだり、空隙径を縮小させることができる。

【0040】

又、記録用紙の表面に上記と同様にアルカリ可溶樹脂からなる有機微粒子を主成分とする層を設ける。一方で、水に溶解しにくく、インク中の水溶性有機溶媒によって拡散するキレート化剤を下層に含有させ、更に下層に水酸化亜鉛などの水に不溶の金属水酸化物を含有させる。これにインクを付与すると、乾燥後にキ

レート化剤が拡散し金属水酸化物中の金属とキレート化反応を起こす。これに起因してアルカリが発生し、表面のpHを上昇させ有機微粒子を溶解させ、空隙を塞いだり、空隙径を縮小させることができる。

(インク)

上記インクは水溶性染料、水、水溶性有機溶媒を含有し、必要に応じてその他の添加剤を加えることができる。特に水溶性有機溶媒は、ノズル近傍のインクの乾燥による染料の析出を防止する目的などで必ず添加される。この水溶性有機溶媒は水と相溶するいかなる有機溶媒であってもよく、又複数種類を混合して用いてもよい。該水溶性有機溶媒の沸点は120℃以上が好ましい。又SP値が9～15にある水溶性有機溶媒が10～30%含まれることが好ましい。

【0041】

SP値とは溶解度パラメータのことであり、物質の溶解性を予測するための一つの有用な尺度である。ここで単位は $(J/cm^3)^{1/2}$ であり、25℃における値を指す。「POLYMER HANDBOOK」(J. Brandrup 他, A Wiley-Interscience Publication)のIV-337頁に記載されている他、各種の文献などに有機溶媒のSP値が掲載されている。

【0042】

水溶性有機溶媒の例としては、アルコール類(例えば、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等)、多価アルコール類(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール等)、多価アルコールのアルキルエーテル類(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコール

モノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル等)、アミン類(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等)、アミド類(例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等)、複素環類(例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシルピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等)、スルホキシド類(例えば、ジメチルスルホキシド等)、スルホン類(例えば、スルホラン等)等が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

特に好ましい水溶性有機溶媒は多価アルコール類、多価アルコールのアルキルエーテル類、複素環類であり、これらから2~3種選ばれるのが好ましい。

【 0 0 4 4 】

当該インクはインクジェットで公知の直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料或いは食品用色素等の水溶性染料の何れか1種以上を含有する。インク中の染料・色素の濃度は通常0.1~5%である。

【 0 0 4 5 】

当該インクは記録用紙に対する濡れ性を良好にするために、20℃において、通常25~60 dy n / c m、好ましくは30~50 dy n / c mの範囲内の表面張力を有するのが好ましい。

【 0 0 4 6 】

当該インクは染料の溶解性を良好にするために、pH 7 以上にすることが望ましい。このために公知の pH 調節剤を用いることができる。

【 0 0 4 7 】

その他当該インクの添加剤としては、例えば金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤及び防錆剤等が挙げられる。これら添加剤のインク中の濃度は通常 0. 0 1 ~ 5 % である。

【 0 0 4 8 】

インクの最大吐出量は $35 \text{ ml} / \text{m}^2$ 以下が好ましい。これ以上に吐出量が多いと、記録用紙の吸収容量を多くするために塗工層を厚くする必要が生じ、ひび割れなど様々な弊害をもたらすことがある。好ましいインクの最大吐出量は $25 \text{ ml} / \text{m}^2$ 以下である。

【 0 0 4 9 】

請求項 1 に記載のインクジェット記録用紙の記録後の乾燥においては、水分の乾燥を加速させる目的で熱源や送風機を用いてもよいが、装置や処理の負荷から、自然乾燥が好ましい。

【 0 0 5 0 】

請求項 2 に記載のインクジェット記録方法について説明する。

該インクジェット記録方法は、インク中の水溶性有機溶媒により溶解又は膨潤する水に不溶の有機微粒子を主成分とする空隙層を最表面に有するインクジェット記録用紙に、水溶性染料、水及び水溶性有機溶媒を含有するインクを用いて記録することを特徴とする。尚、ここでいう主成分とは、該空隙層中の固形分に対し 3 0 ~ 1 0 0 質量%であることを意味する。

【 0 0 5 1 】

「インク中の水溶性有機溶媒により溶解又は膨潤する水に不溶の有機微粒子（単に有機微粒子ともいう）」は分子量 5 0 0 0 以上の高分子が好ましく、その材質の例としては、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、エラストマー、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-（メタ）アクリル共重合体、ポリエステル、ポリビニルエーテル、ポリビニルアセタール、ポリアミド、ポリウレタン、ポリオレフィン、SBR、NBR、ポリ

テトラフルオロエチレン、クロロブレン、タンパク質、多糖類、ロジンエステル、セラック樹脂等、従来公知のものから選ばれる。特に好ましい有機微粒子の材質は、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ロジンエステル系樹脂、(メタ)アクリレート系樹脂、SBR等である。変成や共重合によって2種以上の単量体からなる樹脂も好ましく用いられる。樹脂に対して特定の修飾基を付加したものや脱離基を除いたものでもよい。又、2種以上の材質を混合して有機微粒子を形成してもよく、更には2種類以上の有機微粒子を混合して用いてもよい。

【0052】

上記「溶解」とは有機微粒子とインク中の水溶性有機溶媒が平衡状態で単一の相をなすことを指し、「膨潤」とは有機微粒子が同水溶性有機溶媒を吸収して体積を増加させることを言う。膨潤したときの好ましい体積増加率は2～8倍である。

【0053】

上記有機微粒子は、インクジェット記録中に溶解しないために、水に不溶でなければならない。ただし、インク吸収速度を妨げない範囲で水を吸収することは許される。有機微粒子の質量に対し20%までの水の吸収をしてもよい。

【0054】

上記有機微粒子には、水溶性有機溶媒に対する溶解や膨潤に支障のない範囲で架橋剤を使用してもよい。架橋剤は有機物・無機物を問わず従来公知の架橋剤を用いることができる。

【0055】

上記有機微粒子の粒径は記録用紙の表面光沢に大きく影響する。好ましい数平均粒径は0.001～2 μ m、より好ましくは0.01～1 μ mである。数平均粒径の測定法としては、含有層の断面や表面を電子顕微鏡で観察し、多数個の任意の粒子の粒径を求めてその単純平均値(個数平均)として求める方法がある。個々の粒径はその投影面積に等しい円を仮定した時の直径で表したものである。又は別法として、有機微粒子を適当な分散媒に分散させ、レーザ回折散乱式粒度分布測定によって粒径を求めることもできる。有機微粒子の形状は真球形である

必要はなく、針状でも板状でもよい。粒径は体積から球換算で求められる。

【 0 0 5 6 】

尚、当該インクジェット記録用紙とインクとの関係は、変褪色防止をより効果的にするために、請求項 1 のインクジェット記録方法における $V_a / V_b \leq 0.4$ を満たすことが好ましい。

【 0 0 5 7 】

請求項 3 に記載のインクジェット記録用紙について説明する。

当該インクジェット記録用紙は、少なくとも最表面に空隙を有し、かつ $V_c / V_d \leq 0.4$ を満たすことを特徴とするものである。

【 0 0 5 8 】

V_c は、SP 値が 9 ～ 15 であり且つ沸点が 120℃ 以上の水溶性有機溶媒を 10 ～ 40 質量% 含有する水溶液を $20 \text{ ml} / \text{m}^2$ でインクジェット記録用紙の表面に付与し、室温で恒常状態まで乾燥させた部分をブリストー測定した場合の接触時間 0.8 秒における水の転移量であり、 V_d は同記録用紙の水溶液未付与部分をブリストー測定した場合の接触時間 0.8 秒における水の転移量である。即ち、上記水溶液を付与した部分が、未記録部分に対して吸水速度が低くなることが必要であり、この低下率（処理前後の吸水量の比）が 40% 以下であればよく、より好ましい低下率は 20% 以下である。

【 0 0 5 9 】

当該水溶液に用いる水溶性有機溶媒として、請求項 1 に記載の水溶性有機溶媒であって、SP 値が 9 ～ 15 であり且つ沸点が 120℃ 以上のものが選ばれる。

【 0 0 6 0 】

沸点の上限は特に限定されないが、融点が 30℃ 以下のものが好ましい。

請求項 3 のインクジェット記録用紙に対するインクジェット記録として好ましい状態は、請求項 1 のインクジェット記録用紙で詳述したのと同様に、水溶液付与前に存在した空隙が付与後に、1. 空隙でなくなる、2. 空隙の数が減少する、3. 空隙径が縮小する等が挙げられる。好ましい態様と、更に具体的な方法に関しては請求項 1 に記載のインクジェット記録方法に記載したのと同様である。

【 0 0 6 1 】

請求項4に記載のインクジェット記録用紙について説明する。

当該インクジェット記録用紙は、SP値が9～15であり且つ沸点が120℃以上の水溶性有機溶媒により溶解又は膨潤する水に不溶の有機微粒子を含有する空隙層を有することを特徴とするものである。

【0062】

当該水溶液に用いる水溶性有機溶媒として、請求項1記載の水溶性有機溶媒であって、SP値が9～15であり且つ沸点が120℃以上のものが選ばれる。沸点の上限は特に限定されないが、融点が30℃以下のものが好ましい。

【0063】

又当該有機微粒子としては、請求項2に記載の有機微粒子であって、上記の水溶性有機溶媒により溶解又は膨潤するものが選ばれる。

【0064】

請求項4記載のインクジェット記録用紙においても、変褪色防止をより効果的にするために、請求項3のインクジェット記録用紙で規定されている $V_c/V_d \leq 0.4$ を満たすことが好ましい。

【0065】

本発明のインクジェット記録用紙において特に好ましい態様は、全インク吸収層の膜厚の80%以上が無機微粒子と親水性バインダーを主成分として含有する空隙層の膜厚であり、全インク吸収層の20%以下がSP値が9～15であり且つ沸点が120℃以上の水溶性有機溶媒により溶解又は膨潤する水に不溶の有機微粒子を含有する空隙層の膜厚であり、かつ該有機微粒子を含有する空隙層が最表面に位置するものである。尚、前記有機微粒子を含有する空隙層は、有機微粒子の割合が空隙層中の固形分に対し質量比で50%以上であることが好ましい。

【0066】

上記有機微粒子は、空隙層に高密度に充填されることが好ましい。有機微粒子を含有する層におけるその割合は、層中の固形分に対し質量比で50%以上が好ましく、より好ましくは75%以上である。又、有害ガスを効果的に遮断するためには有機微粒子を含有する空隙層は最表層にあることが好ましい。

【0067】

有機微粒子を高充填率で含有する層は一般的に空隙率が低く、単一の層でインク吸収層を形成すると吸収容量の確保のために厚さが大きくなる。これに対し無機微粒子と親水性バインダーからなる空隙層は、空隙率が高いためより薄い層で多くのインクを吸収できる。よって有機微粒子を含有する層と、無機微粒子と親水性バインダーからなる空隙層を併せて持つインク吸収層を形成することが好ましい。有機微粒子含有の空隙層はインク吸収層の厚みに対し0.1～30%が好ましく、より好ましくは0.5～20%である。

【0068】

本発明のインクジェット記録用紙は、上述したように無機微粒子と親水性バインダーを主成分とする空隙層を有することが好ましい。以下、この好ましい空隙層について説明する。

【0069】

上記無機微粒子の例としては、例えば軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることが出来る。

【0070】

高い光沢度を得るためにこれらの無機微粒子の粒径は、0.01～1 μm であることが好ましい。より好ましくは0.02～0.1 μm である。

【0071】

ここでいう無機微粒子は1次粒子でも2次粒子でもよい。無機微粒子の粒径は、乾燥被膜中に観察される最高次粒子の粒径とする。

【0072】

本発明においては無機微粒子と少量の有機高分子による複合粒子を用いた場合などでも、実質的には無機微粒子と見なす。この場合も乾燥被膜中に観察される最高次粒子の粒径をもってその無機微粒子の粒径とする。この場合の無機微粒子

と少量の有機高分子による複合粒子における有機高分子／無機微粒子の質量比は概ね $1/100 \sim 1/4$ である。

【0073】

上記無機微粒子の平均粒径は、空隙層の断面や表面を電子顕微鏡で観察し、多数個の任意の粒子の粒径を求めてその単純平均値（個数平均）として求められる。ここで個々の粒径はその投影面積に等しい円を仮定した時の直径で表したものである。

【0074】

本発明においては、低コストであることや高い反射濃度が得られる観点から低屈折率の微粒子であることが好ましく、シリカ、中でも気相法で合成されたシリカ又はコロイダルシリカがより好ましい。又、カチオン表面処理された気相法シリカ、カチオン表面処理されたコロイダルシリカ及びアルミナ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト等も用いることが出来る。

【0075】

インク吸収層に用いられる親水性バインダーの例としては、ポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリウレタン、デキストラン、デキストリン、カラギーナン（ κ 、 ι 、 λ 等）、寒天、プルラン、水溶性ポリビニルブチラール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。これらの親水性バインダーは2種以上併用することも可能である。本発明で好ましく用いられる親水性バインダーはポリビニルアルコールである。

【0076】

本発明で好ましく用いられるポリビニルアルコールには、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のポリビニルアルコールの他に、末端をカチオン変性したポリビニルアルコールやアニオン性基を有するアニオン変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールも含まれる。

【0077】

酢酸ビニルを加水分解して得られるポリビニルアルコールは平均重合度が1000以上のものが好ましく用いられ、特に平均重合度が1500～5000のも

のが好ましく用いられる。又ケン化度は70～100%のものが好ましく、80～99.5%のものが特に好ましい。

【0078】

カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開昭61-10483号に記載されているような、第1～3級アミノ基や第4級アンモニウム基を上記ポリビニルアルコールの主鎖又は側鎖中に有するポリビニルアルコールであり、カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

【0079】

ポリビニルアルコールは重合度や変性の種類違いなど2種類以上を併用することもできる。

【0080】

インク吸収層に用いられる無機微粒子の添加量は、要求されるインク吸収容量、空隙層の空隙率、無機微粒子の種類、親水性バインダーの種類に大きく依存するが、一般には記録用紙1m²当たり、通常5～30g、好ましくは10～25gである。

【0081】

又、インク吸収層に用いられる無機微粒子と親水性バインダーの比率は質量比で通常2:1～20:1であり、特に3:1～10:1であることが好ましい。

【0082】

本発明のインクジェット記録用紙には、記録後の保存による画像のにじみを防止する目的でカチオン性ポリマーが好ましく用いられる。

【0083】

カチオン性ポリマーの例としては、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、ジシアンジアミドポリアルキレンポリアミン縮合物、ポリアルキレンポリアミンジシアンジアミドアンモニウム塩縮合物、ジシアンジアミドホルマリン縮合物、エピクロルヒドリン・ジアルキルアミン付加重合物、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド重合物、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド・SO₂共重合物、ポリビニルイミダゾール、ビニルピロリドン・ビニル

イミダゾール共重合物、ポリビニルピリジン、ポリアミジン、キトサン、カチオン化澱粉、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド重合物、（２－メタクロイルオキシエチル）トリメチルアンモニウムクロライド重合物、ジメチルアミノエチルメタクリレート重合物、などが挙げられる。

【 0 0 8 4 】

又化学工業時報平成 1 0 年 8 月 1 5 , 2 5 日に述べられるカチオン性ポリマー、三洋化成工業株式会社発行「高分子薬剤入門」に述べられる高分子染料固着剤が例として挙げられる。

【 0 0 8 5 】

本発明のインクジェット記録用紙には、インク吸収層の物理強度を調整する目的、又は塗布乾燥時の塗工皮膜のひび割れを防止する目的で硬膜剤を用いることが好ましい。

【 0 0 8 6 】

硬膜剤は、一般的には前記親水性バインダーと反応し得る基を有する化合物或いは親水性バインダーが有する異なる基同士の反応を促進するような化合物であり、親水性バインダーの種類に応じて適宜選択して用いられる。

【 0 0 8 7 】

硬膜剤の具体例としては、例えば、エポキシ系硬膜剤（ジグリシジルエチルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4－ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6－ジグリシジルシクロヘキサン、N, N－ジグリシジル－4－グリシジルオキシアニリン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル等）、アルデヒド系硬膜剤（ホルムアルデヒド、グリオキサール等）、活性ハロゲン系硬膜剤（2, 4－ジクロロ－4－ヒドロキシ－1, 3, 5－s－トリアジン等）、活性ビニル系化合物（1, 3, 5－トリスアクリロイル－ヘキサヒドロ－s－トリアジン、ビスビニルスルホニルメチルエーテル等）、ほう酸及びその塩、ほう砂、アルミ明礬等が挙げられる。

【 0 0 8 8 】

特に好ましい親水性バインダーとしてポリビニルアルコール及び又はカチオン変性ポリビニルアルコールを使用する場合には、ほう酸及びその塩、及びエポキ

シ系硬膜剤から選ばれる硬膜剤を使用するのが好ましい。最も好ましいのはほう酸及びその塩から選ばれる硬膜剤である。

【 0 0 8 9 】

ほう酸又はその塩としては、硼素原子を中心原子とする酸素酸及びその塩のことを示し、具体的にはオルトほう酸、二ほう酸、メタほう酸、四ほう酸、五ほう酸、八ほう酸及びそれらの塩が含まれる。

【 0 0 9 0 】

上記硬膜剤の使用量は親水性バインダーの種類、硬膜剤の種類、無機微粒子の種類や親水性バインダーに対する比率等により変化するが、通常親水性バインダ 1 g 当たり 5 ～ 5 0 0 m g 、好ましくは 1 0 ～ 3 0 0 m g である。

【 0 0 9 1 】

本発明のインクジェット記録用紙のインク吸収層及び必要に応じて設けられるその他の層には、前記以外に各種の添加剤を添加することが出来る。例えば、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル類、ポリメタクリル酸エステル類、ポリアクリルアミド類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、又はこれらの共重合体、尿素樹脂、又はメラミン樹脂等の有機ラテックス微粒子、カチオン又はアニオンの各種界面活性剤、特開昭 5 7 - 7 4 1 9 3 号、同 5 7 - 8 7 9 8 8 号及び同 6 2 - 2 6 1 4 7 6 号に記載の紫外線吸収剤、特開昭 5 7 - 7 4 1 9 2 号、同 5 7 - 8 7 9 8 9 号、同 6 0 - 7 2 7 8 5 号、同 6 1 - 1 4 6 5 9 1 号、特開平 1 - 9 5 0 9 1 号及び同 3 - 1 3 3 7 6 号等に記載されている退色防止剤、特開昭 5 9 - 4 2 9 9 3 号、同 5 9 - 5 2 6 8 9 号、同 6 2 - 2 8 0 0 6 9 号、同 6 1 - 2 4 2 8 7 1 号及び特開平 4 - 2 1 9 2 6 6 号等に記載されている蛍光増白剤、硫酸、リン酸、クエン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等の pH 調整剤、消泡剤、防腐剤、増粘剤、帯電防止剤、マット剤等の公知の各種添加剤を含有させることもできる。

【 0 0 9 2 】

インク吸収層は 2 層以上から構成されていてもよく、この場合、それらのインク吸収層の構成はお互いに同じであっても異なっても良い。

【 0 0 9 3 】

本発明に用いる支持体は従来インクジェット記録用紙用として公知のものを適宜使用でき、吸水性支持体であってもよいが、非吸水性支持体であることが好ましい。

【 0 0 9 4 】

本発明で用いることのできる吸水性支持体としては、例えば一般の紙、布、木材等を有するシートや板等を挙げることができるが、特に紙は基材自身の吸水性に優れかつコスト的にも優れるために最も好ましい。紙支持体としては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、CGP、RMP、TMP、CTMP、CMP、PGW等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等の木材パルプを主原料としたものが使用可能である。又、必要に応じて合成パルプ、合成繊維、無機繊維等の各種繊維状物質も原料として適宜使用することができる。

【 0 0 9 5 】

上記紙支持体中には必要に応じて、サイズ剤、顔料、紙力増強剤、定着剤等、蛍光増白剤、湿潤紙力剤、カチオン化剤等の従来公知の各種添加剤を添加することができる。

【 0 0 9 6 】

紙支持体は前記の木材パルプなどの繊維状物質と各種添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機等の各種抄紙機で製造することができる。又、必要に応じて抄紙段階又は抄紙機にスターチ、ポリビニルアルコール等でサイズプレス処理したり、各種コート処理したり、カレンダー処理したりすることもできる。

【 0 0 9 7 】

本発明で好ましく用いることのできる非吸水性支持体には、透明支持体又は不透明支持体がある。透明支持体としてはポリエステル系樹脂、ジアセテート系樹脂、トリアセテート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリイミド系樹脂、セロハン、セルロイド等の材料を有するフィルム等が挙げられ、中でもOHPとして使用されたときの輻射熱に耐える性質のものが好ましく、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。このような透明な支持体の厚さとしては、50～200 μ mが好ましい。

【 0 0 9 8 】

又不透明支持体としては、例えば、基紙の少なくとも一方に白色顔料等を添加したポリオレフィン樹脂被覆層を有する樹脂被覆紙（いわゆる R C ペーパー）、ポリエチレンテレフタレートに硫酸バリウム等の白色顔料を添加してなるいわゆるホワイトペットが好ましい。

【 0 0 9 9 】

前記各種支持体とインク吸収層の接着強度を大きくする等の目的で、インク吸収層の塗布に先立って、支持体にコロナ放電処理や下引処理等を行うことが好ましい。更に、本発明のインクジェット記録用紙は必ずしも無色である必要はなく、着色された記録シートであってもよい。

【 0 1 0 0 】

本発明のインクジェット記録用紙では原紙支持体の両面をポリエチレンでラミネートした紙支持体を用いることが、記録画像が写真画質に近く、しかも低コストで高品質の画像が得られるために特に好ましい。そのようなポリエチレンでラミネートした紙支持体について以下に説明する。

【 0 1 0 1 】

紙支持体に用いられる原紙は木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプ或いはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を用いて抄紙される。木材パルプとしては L B K P、L B S P、N B K P、N B S P、L D P、N D P、L U K P、N U K P の何れも用いることが出来るが短繊維分の多い L B K P、N B S P、L B S P、N D P、L D P をより多く用いることが好ましい。但し、L B S P 及び又は L D P の比率は 1 0 ～ 7 0 質量 % が好ましい。

【 0 1 0 2 】

上記パルプは不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸塩パルプ）が好ましく用いられ、又、漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。

【 0 1 0 3 】

原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシ

ウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することが出来る。

【0104】

抄紙に使用するパルプの濾水度はCSFの規定で200～500mlが好ましく、又、叩解後の繊維長がJIS-P-8207に規定される24メッシュ残分の質量%と42メッシュ残分の質量%との和が30～70%が好ましい。尚、4メッシュ残分の質量%は20質量%以下であることが好ましい。

【0105】

原紙の坪量は30～250gが好ましく、特に50～200gが好ましい。原紙の厚さは40～250μmが好ましい。

【0106】

原紙は抄紙段階又は抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与えることも出来る。原紙密度は0.7～1.2g/m²(JIS-P-8118)が一般的である。更に原紙剛度はJIS-P-8143に規定される条件で20～200gが好ましい。

【0107】

原紙表面には表面サイズ剤を塗布しても良く、表面サイズ剤としては前記原紙中追加できるサイズと同様のサイズ剤を使用できる。

【0108】

原紙のpHはJIS-P-8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、5～9であることが好ましい。

【0109】

原紙表面及び裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン(LDPE)及び/又は高密度のポリエチレン(HDPE)であるが他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することが出来る。

【0110】

特にインク吸収層側のポリエチレン層は写真用印画紙で広く行われているよう

にルチル又はアナターゼ型の酸化チタンをポリエチレン中に添加し、不透明度及び白色度を改良したものが好ましい。酸化チタン含有量はポリエチレンに対して通常 3 ～ 2 0 質量%、好ましくは 4 ～ 1 3 質量%である。

【 0 1 1 1 】

ポリエチレン被覆紙は光沢紙として用いることも、又、ポリエチレンを原紙表面上に溶融押し出してコーティングする際にいわゆる型付け処理を行って通常の写真印画紙で得られるようなマット面や絹目面を形成したのもも本発明で利用できる。

【 0 1 1 2 】

上記ポリエチレン被覆紙においては紙中の含水率を 3 ～ 1 0 質量%に保持するのが特に好ましい。

【 0 1 1 3 】

本発明の記録用紙の空隙層及び下引き層など必要に応じて適宜設けられる各種のインク吸収層を支持体上に塗布する方法は公知の方法から適宜選択して行うことが出来る。好ましい方法は、各層を構成する塗布液を支持体上に塗設して乾燥して得られる。この場合、2層以上を同時に塗布することもでき、特に全ての親水性バインダー層を1回の塗布で済ませる同時塗布が好ましい。

【 0 1 1 4 】

塗布方式としては、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、カーテン塗布方法或いは米国特許第 2, 6 8 1, 2 9 4 号記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法が好ましく用いられる。

【 0 1 1 5 】

本発明の記録用紙は、変褪色の可能性が高く、これを防止するために通常ラミネート処理が行なわれる大判インクジェット記録の分野において好ましく用いられる。記録用紙はロール状態であることが好ましく、その幅は 6 0 ～ 1 8 0 c m、長さは 1 0 ～ 2 0 0 m が好ましい。

【 0 1 1 6 】

本発明の請求項 1 ～ 4 におけるインクジェット記録用紙について、未記録部分

のブリストー測定 of 接触時間 0.8 秒における好ましい吸水量は $10 \sim 30 \text{ ml} / \text{m}^2$ である。

【0117】

本発明におけるインクジェット記録の吐出方式としては、電気-機械変換方式（例えば、シングルキャビティー型、ダブルキャビティー型、ペンダー型、ピストン型、シェアーモード型、シェアーウォール型等）、電気-熱変換方式（例えば、サーマルインクジェット型、バブルジェット型等）、静電吸引方式（例えば、電界制御型、スリットジェット型等）及び放電方式（例えば、スパークジェット型等）などを具体的な例として挙げる事ができる。

【0118】

本発明における好ましい最大インク吐出量は $10 \sim 35 \text{ ml} / \text{m}^2$ である。

【0119】

【実施例】

以下に本発明の実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらの例に限定されるものではない。尚、実施例中で「%」は特に断りのない限り絶乾質量%を示す。

（有機微粒子分散液-1 の作製）

以下に示す A 液と B 液を共に液温 70°C に加温し、混合、すぐさま卓上型ホモジナイザーによって乳化分散し、減圧下で塩化メチレンを揮発させた。得られた有機微粒子分散液-1 の固形分濃度は 10% であり、レーザ回折散乱式粒度分布測定によって測定した数平均粒子径は $1.2 \mu\text{m}$ であった。

A 液

ポリビニルブチラール（セキスイ化学製 BL-S）	10 部
塩化メチレン	50 部

B 液

界面活性剤（花王製エマルゲン 220）	0.2 部
水	100 部

（シリカ-カチオンポリマー分散液-1 の作製）

以下に示す A 液を B 液中に混合し、更に C 液を混合した後、高圧ホモジナイザ

ー（三和工業株式会社製）で 500 kg/cm^2 の圧力で分散し、透明なシリカ
ーカチオンポリマー分散液ー1を得た。

A液

気相法シリカ（日本アエロジル 300）	125部
水	620部
硝酸	A液のpHが2.5になる量を添加

B液

カチオンポリマーー1	15部
エタノール	40部
水	180部
硝酸	B液のpHが2.5になる量を添加

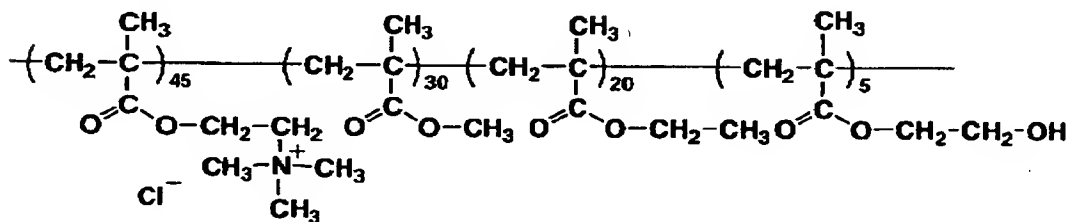
C液

ホウ酸	2.6部
四ホウ酸ナトリウム十水和物	2部
水	70部

【0120】

【化1】

カチオンポリマーー1



【0121】

（インクジェット記録用紙ー1の作製）

両面をポリエチレンで被覆した紙支持体（厚み $230 \mu\text{m}$ ）上に、以下の組成
からなる液温 45°C の塗工液ー1をワイヤーバーにて塗工・乾燥した後、 40°C
・ $80\% \text{ RH}$ の恒温槽中に12時間保存し、インクジェット記録用紙ー1を得た

。乾燥皮膜の厚さは40 μ mであった。尚、インクジェット記録用紙を以下記録用紙とする。

塗工液-1

シリカーカチオンポリマー分散液-1	100部
ポリビニルアルコール（クラレ製PVA203）	0.05部
ポリビニルアルコール（クラレ製PVA235）	2.2部
水	40部

（記録用紙-2の作製）

記録用紙-1上にワイヤーバーを用いて有機微粒子分散液-1を塗工・乾燥し、記録用紙-2を得た。有機微粒子からなる層の厚さは2 μ mであった。

（記録用紙-3の作製）

記録用紙-1上にワイヤーバーを用いて有機微粒子分散液-1を塗工・乾燥し、記録用紙-3を得た。有機微粒子からなる層の厚さは8 μ mであった。

（記録用紙-4の作製）

記録用紙-1上にワイヤーバーを用いて有機微粒子分散液-1を塗工・乾燥し、記録用紙-4を得た。有機微粒子からなる層の厚さは12 μ mであった。

（記録用紙-5の作製）

塗工液-1の40部と、有機微粒子分散液-1の60部を混合し塗工液-2とした。記録用紙-1上にワイヤーバーを用いて塗工液-2を塗工・乾燥し、記録用紙-5を得た。有機微粒子を含有する層の厚さは8 μ mであった。

（記録用紙-6の作製）

塗工液-1の70部と、有機微粒子分散液-1の30部を混合し塗工液-3とした。記録用紙-1上にワイヤーバーを用いて塗工液-3を塗工・乾燥し、記録用紙-6を得た。有機微粒子を含有する層の厚さは8 μ mであった。

（記録用紙-7の作製）

記録用紙-1上にワイヤーバーを用いてポリビニルブチラルエマルジョン（中京油脂製、レゼムVB J-667、平均粒子径0.5 μ m）を塗工・乾燥し、記録用紙-7を得た。ポリビニルブチラルエマルジョン含有層の厚さは2 μ mであった。

(記録用紙-8の作製)

記録用紙-1上にワイヤーバーを用いてウレタン系エマルジョン(第一工業製薬製、スーパーフレックスE-2500、平均粒子径 $0.96\mu\text{m}$)を塗工・乾燥し、記録用紙-8を得た。ウレタン系エマルジョン含有層の厚さは $2\mu\text{m}$ であった。

(記録用紙-9の作製)

記録用紙-1上にワイヤーバーを用いてスチレン-(メタ)アクリル系エマルジョン(旭化成工業製、ポリトロンE390M、平均粒子径 $0.15\mu\text{m}$)を塗工・乾燥し、記録用紙-9を得た。スチレン-(メタ)アクリル系エマルジョン含有層の厚さは $2\mu\text{m}$ であった。

(記録用紙-10の作製)

記録用紙-1上にワイヤーバーを用いてスチレン-ブタジエン系テックスエマルジョン(日本ゼオン製、Nipol LX433C、平均粒子径 $0.1\mu\text{m}$)を塗工・乾燥し、記録用紙-10を得た。スチレン-ブタジエン系ラテックスエマルジョン含有層の厚さは $2\mu\text{m}$ であった。

(記録用紙-11の作製)

記録用紙-1上にワイヤーバーを用いてポリスチレンラテックスエマルジョン(平均粒子径 $0.16\mu\text{m}$)を塗工・乾燥し、記録用紙-11を得た。ポリスチレンラテックスエマルジョン含有層の厚さは $2\mu\text{m}$ であった。

(記録用紙の電子顕微鏡観察)

記録用紙-1～-11の電子顕微鏡による表面・断面の観察を行なったところ、何れの記録用紙も表面及び断面に粒子とその隙間による空隙層の形成が確認できた。

(有機微粒子の溶解性試験)

記録用紙-2～-11に用いられている有機微粒子及び各エマルジョンをジエチレングリコールモノブチルエーテル(SP値9.5、沸点 230°C)と室温で混合したところ、記録用紙-11に用いたポリスチレンラテックスエマルジョンのみ溶解しなかった他は全て溶解した。一方グリセリン(SP値16.5、沸点 290°C)を用いて同様の試験をしたところ、何れの有機微粒子も溶解しなかつ

た。

(インク液-1の作製)

以下の組成からなるインク液-1を作製した。

【0122】

水	68.5部
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	12部
ジエチレングリコール	10部
グリセリン	8部
C. I. Direct Blue 86	1部
界面活性剤 (信越化学製 サーフィノール465)	0.5部

(評価)

記録用紙-1～-11に以下の処理をそれぞれ行なった。

処理1

インク液-1をインクジェットプリンタMJ-800C (セイコーエプソン (株) 製) に搭載し、記録用紙-1～-11にベタ画像を記録 (吐出) した。インク吐出量は 12 ml/m^2 であった。この画像を $23^\circ\text{C} \cdot 55\% \text{RH}$ の環境下で1時間乾燥させた。

処理2

ジエチレングリコールモノブチルエーテルの20%水溶液を、記録用紙-1～-11の表面に均一にスプレー塗布した。塗布量は 20 ml/m^2 であった。この部分を $23^\circ\text{C} \cdot 55\% \text{RH}$ の環境下で1時間乾燥させた。

処理3

グリセリンの20%水溶液を、記録用紙-1～-11の表面に均一にスプレー塗布した。塗布量は 20 ml/m^2 であった。この部分を $23^\circ\text{C} \cdot 55\% \text{RH}$ の環境下で1時間乾燥させた。

・ブリストー測定 (吸水量測定)

記録用紙-1～-11の処理1、処理2、処理3を行なった部分及び未処理部分のブリストー測定を行なった (単位は ml/m^2)。接触時間は0.8秒、用いた液体はC. I. Acid Red 52の0.05%水溶液である。

・ 光沢度測定

日本電色工業株式会社製変角光度計（VGS-101DP）を用い、記録用紙-1～-11の60度鏡面光沢度を測定した。好ましい光沢度は15%以上である。

・ 変褪色

処理1を施した記録用紙-1～-11をオフィス室内の窓際に貼り、外気流が曝露されるが直射日光の当たらない環境に6ヶ月放置した。プリント部の反射濃度を赤色の単色光で濃度測定し、放置前後の比（残存率）を求めた。

【0123】

以上の測定及び評価結果を表1に示す。

【0124】

【表1】

記録用紙	ブリストー測定				光沢度 (%)	変褪色 (%)	備 考
	未処理	処理1	処理2	処理3			
記録用紙-1	19.7	16.8	15.7	14.3	35	63	比較例
記録用紙-2	18.4	7.0	5.4	12.4	10	94	本発明
記録用紙-3	16.3	5.1	4.3	11.7	8	97	本発明
記録用紙-4	12.4	3.7	2.2	7.8	4	98	本発明
記録用紙-5	19.2	6.5	5.4	13.4	18	90	本発明
記録用紙-6	19.8	7.8	7.2	14.1	31	86	本発明
記録用紙-7	17.8	6.7	6.2	12.1	18	97	本発明
記録用紙-8	18.3	6.9	6.3	12.7	10	95	本発明
記録用紙-9	16.9	4.9	5.3	13.1	24	84	本発明
記録用紙-10	15.7	4.1	4.1	12.2	30	84	本発明
記録用紙-11	17.0	9.3	7.5	13.5	24	66	比較例

【0125】

表1から明らかなように、記録用紙-2～-10は処理1（インク付与）を施した際の V_a/V_b が0.4以下であり、変褪色が改善されていることから、本発明のインクジェット記録方法は優れた効果を奏していることが判る。又記録用紙-2～-10は処理2（水溶液付与）を施した際の V_c/V_d が0.4以下で

あり、同様に本発明のインクジェット記録用紙は優れた効果を奏していることが判る。

【 0 1 2 6 】

又、記録用紙－ 2 ～－ 1 0 は、インク中の水溶性有機溶媒により溶解する水に不溶の有機微粒子を主成分とする空隙層が最表面に形成されることによって変褐色が改善されており、本発明のインクジェット記録方法は優れた効果を奏していることが判る。更に、記録用紙－ 2 ～－ 1 0 は S P 値が 9 ～ 1 5 であり且つ沸点が 1 2 0 ℃ 以上の水溶性有機溶媒により溶解する水に不溶の有機微粒子を含有する空隙層が形成されることによって、同様に本発明のインクジェット記録用紙は優れた効果を奏していることが判る。

【 0 1 2 7 】

【発明の効果】

本発明によれば、インク吸収速度の速い空隙型のインク吸収層を有するインクジェット記録用紙に対し、特殊な工程なしに、有害ガスによる変褐色を防止するなど、画像劣化を改善することができるという顕著に優れた効果を奏する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 インク吸収速度の速い空隙型のインク吸収層を有するインクジェット記録用紙に対し、特殊な工程なしに、有害ガスによる変褐色を防止するなど、画像劣化を改善すること。

【解決手段】 少なくとも最表面に空隙を有するインクジェット記録用紙に、水溶性染料、水及び水溶性有機溶媒を含有するインクを吐出して記録するインクジェット記録方法において、前記インクジェット記録用紙とインクとの関係が下記式を満たすことを特徴とするインクジェット記録方法。

$$V a / V b \leq 0.4$$

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-362591
受付番号	50001536008
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成12年11月30日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年11月29日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
氏 名 コニカ株式会社